

専攻名	化学
学籍番号	201230091
学生氏名	中里 聡
学位名	博士 (理学)
指導教員	新井 達郎

博士論文題目 **Studies on photochemical properties of stilbene derivatives and related dendrimers**  
(スチルベン誘導体と関連するデンドリマーの光化学的挙動に関する研究)

## 要約

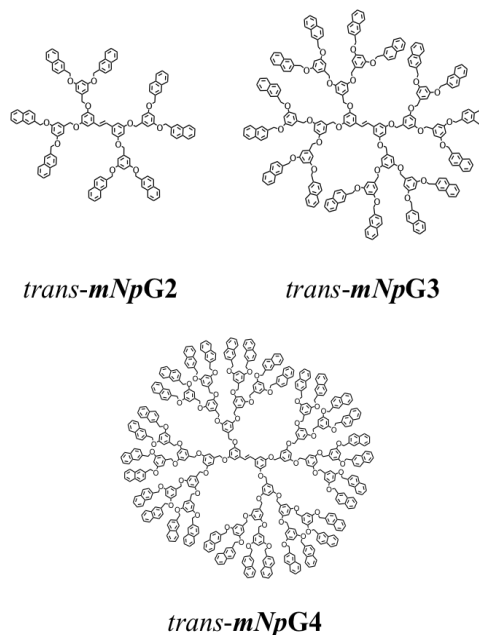
デンドリマーは、分子形状、分子量の制御が可能な高分子であり、段階的に合成することにより機能性分子を末端、分岐鎖、中心部位へと任意に導入することが可能である。その構造の多様性から、性質や機能を自在にデザインする事が出来るため、化学や生物学など様々な分野で注目されている。また、光応答性分子をデンドリマー化する事は、光応答部位に巨大な置換基(デンドロン)が導入されていると考えることもできると共に、中心の光応答部位をデンドロンが取り囲んでいることにより、特殊な環境を作り出しているとも言える。このような観点から光応答性部位を導入したデンドリマーは、一光子で巨大分子の構造変化を駆動及び制御する事が可能と考えられ、また、デンドリマー構造を活用した反応場の構築や光応答性タンパク質の模倣した新たな光機能性分子の創出が期待される。

我々の研究室では、新たな光機能創出に向けた基礎研究として、C=C 二重結合にデンドリマー構造や分子内水素結合を導入した化合物群を合成し、それらの光化学的挙動を明らかにし、その光反応ダイナミクスについて検討してきた。C=C 二重結合の *trans-cis* 光異性化反応はフォトクロミック材料とも深く関係し、光応答性タンパク質の光機能発現の初期反応過程としても知られている。これらの光機能や光反応性は、C=C 二重結合の周囲の環境場に大きく依存する事も知られており、色素タンパク質の特異な光反応性を研究する上でもデンドリマーの環境場や C=C 二重結合周囲の環境が光反応に及ぼす影響について明らかにする事は重要な研究課題である。

本博士論文では、デンドリマーの中心に配した C=C 二重結合周囲の環境が二重結合系の光反応に及ぼす影響について研究した。第一章、第二章、第三章では、デンドリマー内の環境場が分子内エネルギー移動や分子構造と蛍光の関係などに及ぼす効果について検討した。第四章では、スチルベンに導入したフェノール性水酸基の数が光化学的挙動に及ぼす影響について検討した。

## Chapter 1 ナフタレン置換スチルベンデンドリマーの分子内エネルギー移動と光異性化反応

本章では、デンドリマーの光捕集と高効率なエネルギー、さらにそれに引き続き起こる高効率な光異性化に関する基礎的な研究として、ベンジルエーテル型のデンドロンの末端に蛍光性のナフタレンを置換したスチルベンデンドリマーを新規に合成し、その光化学的挙動について検討した (Figure 1)。特に、「デンドリマー内のエネルギー移動の高効率化」と「高効率なエネルギー移動が起こる反応場での光異性化反応」について検討した。



**Figure 1.** Structures of naphthalene-terminated stilbene dendrimers.

Figure 2 に各世代の吸収・蛍光スペクトルを示す。 dendroliマーの 250-300 nm の吸収帯 (Figure 2A) は主に dendron 部位 (ベンジルエーテル + ナフタレン) の吸収体であると 考えられ、300-350 nm の吸収帯はコアの スチルベン部位の 吸収帯であると 考えられる。 Figure 2B に dendron 部位が 主に励起される 280 nm で励起した 蛍光スペクトルを示す。 蛍光性の ナフタレンを励起しているにもかかわらず、340 nm 付近に見られる ナフタレン由来の 蛍光は観測されず中心の スチルベン骨格からの 蛍光スペクトルのみが観測された。 これらの結果より、 dendron 部位から スチルベン部位への エネルギー移動が 高効率で進行していることが示唆された。

エネルギー移動のダイナミクスを検討するため、ベンジ ルエーテル、ナフタレン、*trans*-スチルベン、*cis*-スチルベ ンの励起一重項エネルギーを検討した。励起一重項エネルギー は、ベンジルエーテルでは 4.2 eV、ナフタレンでは 3.9 eV、 *cis*-スチルベン 3.7 eV、*trans*-スチルベン 3.6 eV の順で小さく なる事が明らかになった。従って、*trans-mNpGn* (n=2-4) では、 ベンジルエーテルからスチルベン、ベンジルエーテルからナ フタレン、ナフタレンからスチルベンへのエネルギー移動が 起きると考えられる (Figure 3)。 dendron 部位からスチル ベンへのエネルギー移動効率は、*trans-mNpG2* で 100 %、*trans-mNpG3* で 96 %、*trans-mNpG4* で 84 % と算 出された。最も高世代の第四世代においても、84%と高効率でエネルギー移動が進行する事が明らかになっ た。また、*cis* 体の dendron 部位からスチルベンへのエネルギー移動効率は、*trans* 体より低い事が示唆された。

*mNpG4* の光異性化反応についての検討も行った。*trans-mNpG4* の dendron が主に励起される 285 nm 光を照射した結果、光照射に伴い 310 nm 付近の吸光度の減少が観測された。従って、エネルギー移動を経由した光異性化反応が進行している事が示唆された。光照射に伴い蛍光スペクトルを測定した結果、光照射に伴いナフタレン由来の蛍光強度の増加が観測された。また、スチルベン部位の吸収帯である 330 nm で光照射を行った場合の *trans-to-cis* ( $\Phi_{t \rightarrow c}$ ) と *cis-to-trans* ( $\Phi_{c \rightarrow t}$ ) の光異性化量子収率の比率 ( $\Phi_{c \rightarrow t} / \Phi_{t \rightarrow c}$ ) は、ほぼ 1 であった。この値は、330 nm の光を *cis* 体と *trans* 体の双方が吸収するため、両者のこの波長におけるモル吸光係数と、光定常状態における異性体比から求めた。従って、330 nm の光照射では *cis* 体と *trans* 体を励起するとほぼ同じ比率で基底状態の *cis* 体と *trans* 体を与えることがわかった。しかし、285 nm 光照射においては、 $\Phi_{c \rightarrow t} / \Phi_{t \rightarrow c} = 0.32$  であった。これは、*trans* 体では高効率で dendron 部位からスチルベンにエネルギー移動するため、コアの *trans-to-cis* の異性化の効率と同等になるのに対して、*cis* 体ではエネルギー移動効率が低いため、エネルギー移動を経由することで *cis-to-trans* の異性化の効率が低下したためと考えられる。以上の結果から、励起波長を選択してエネルギー移動過程を導入する事により *trans-to-cis* と *cis-to-trans* の光異性化反応の効率を制御することが可能である事が分かった。以上のように、*mNpGn* では dendron 部位からスチルベンへの高効率なエネルギー移動および、エネルギー移動を経由した光異性化を観測した。また、*cis-trans* 光異性化によりエネルギー移動効率を変化させる事が出来た (Figure 3)

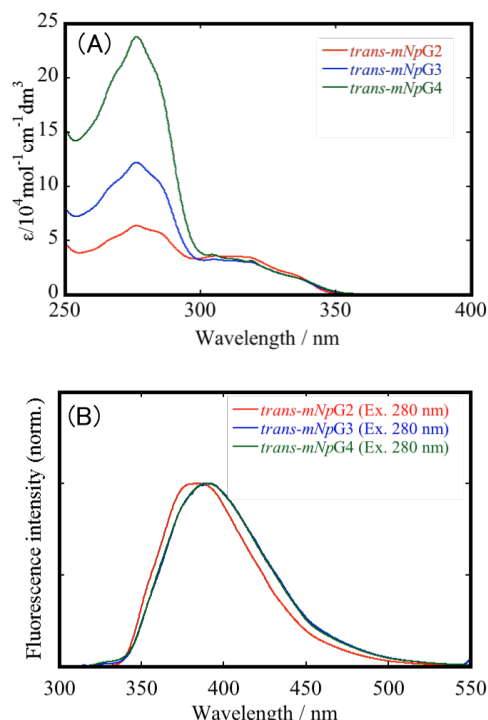


Figure 2. Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of *trans-mNpGn* in deaerated THF solution.

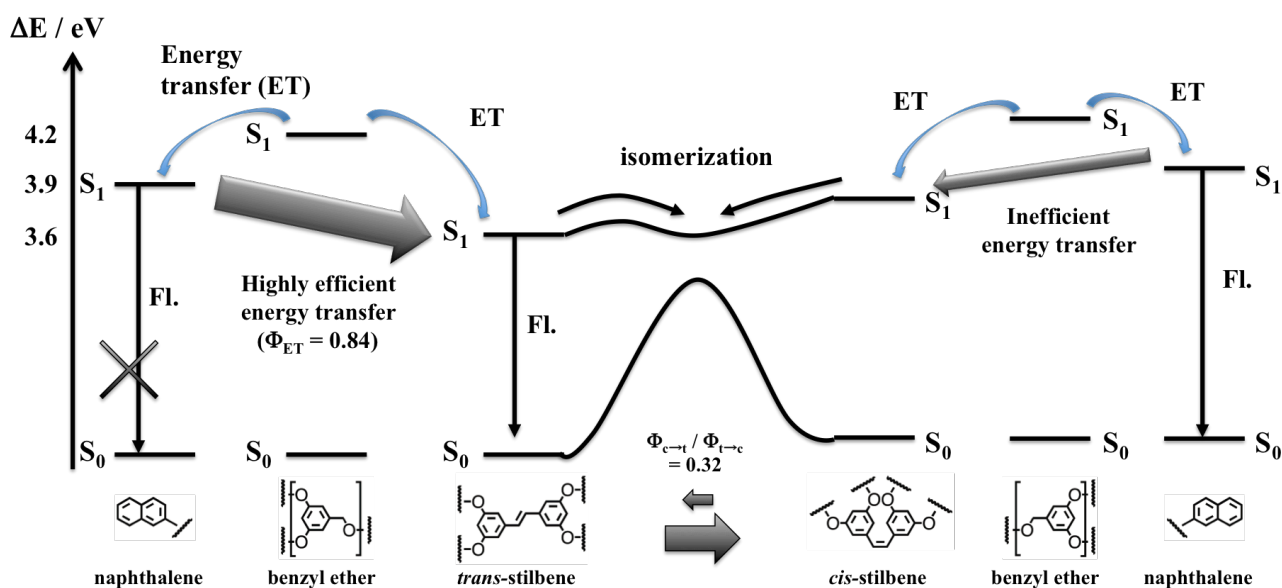


Figure 3. Energy diagram of intramolecular energy transfer and photoisomerization of *mNpG4* dendrimer.

## Chapter 2 ポリベンジルエーテル型スチルベン dendrimer の溶媒効果

dendrimer 内部の環境場は特異な反応場になる可能性がある。本章では、ベンジルエーテル型の dendron をスチルベンのメタ位に置換したスチルベン dendrimer (*trans-BzG4*) の光化学的特性を様々な溶媒中で測定し、 dendrimer のコア周辺の環境場について検討した (Figure 4)。

各種溶媒中の吸収と蛍光スペクトルを測定した結果、スチルベン部位の吸収極大波長は溶媒による大きなシフトは観測されなかった。一方、スチルベン部位の蛍光極大波長は溶媒極性に伴い、長波長にシフトする事が明らかになった。これらの結果から、*trans-BzG4* のコア周辺まで溶媒分子が侵入し溶媒和している事が示唆された。また、Figure 5 には *trans-BzG4* と dendrimer のコアに相当するテトラメトキシスチルベン (TMST) のベンゼン及び DMF 中の蛍光スペクトルを示す。DMF 中では TMST と *BzG4* の蛍光スペクトル形状は類似しているのに対してベンゼン中では、*BzG4* の蛍光極大波長は TMST より長波長シフトしていた。これらの結果は、ベンゼンに溶解している *trans-BzG4* のコア周辺の環境は溶媒のベンゼン中より高極性であることを示す。更に、 dendrimer のコア周辺の環境場は溶媒単独の環境場とは異なり dendron 及び溶媒により形成されていると考えられる。

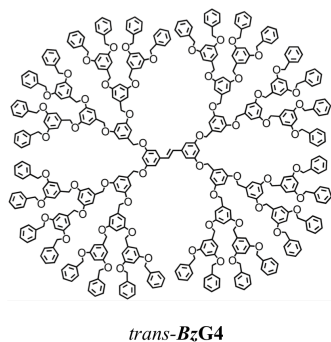


Figure 4. Structure of *trans-BzG4*.

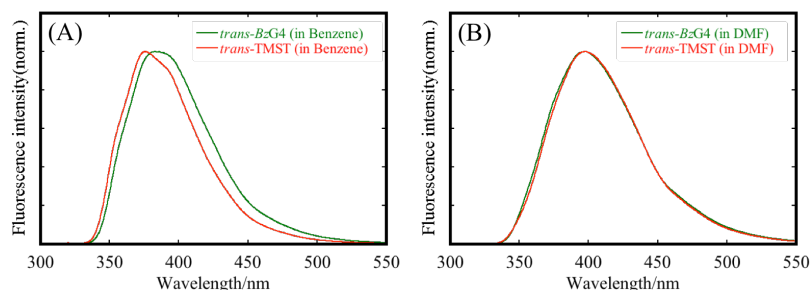


Figure 5. Fluorescence spectra of *trans*-TMST (red line) and *trans*-*BzG4* (green line) in deaerated benzene (A) and DMF (B) solutions.

### Chapter 3 *trans*-1,2-ジ(2-ナフチル)エテンをコアに有する dendリマーの光異性化と回転異性体の挙動

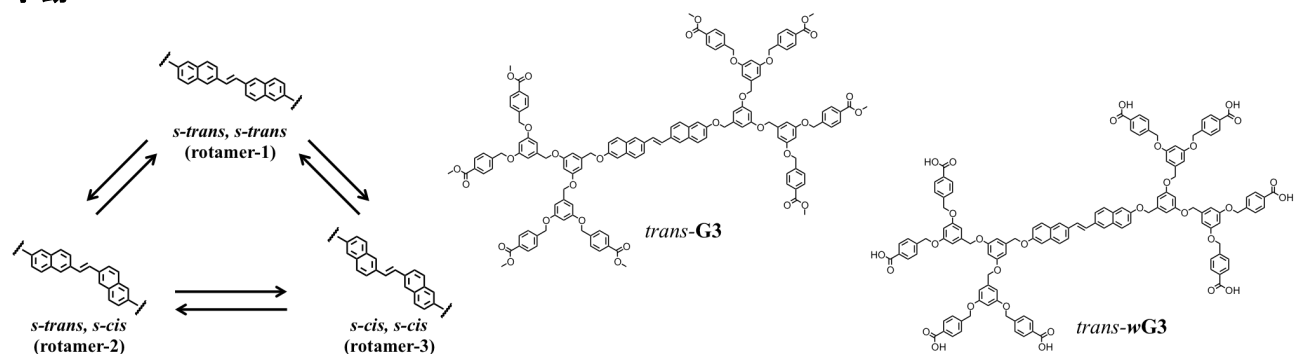


Figure 6. Structures of *trans*-1,2-di(2-naphthyl)ethene-cored dendrimers.

本章では、 dendリマー内部の環境場を、回転異性体の構造制御に結びつける事を考えた。そこで、基底状態において回転異性体が存在する 1,2-ジ(2-ナフチル)エテン (以下 **DNE**) に注目した (Figure 6)。 **DNE** をコアに有する脂溶性(*trans*-**G3**)および水溶性(*trans*-**wG3**)の第三世代の dendリマーを新規に合成し、その光化学的挙動の解明を行い、水中での回転異性体の構造制御について検討した (Figure 6)。

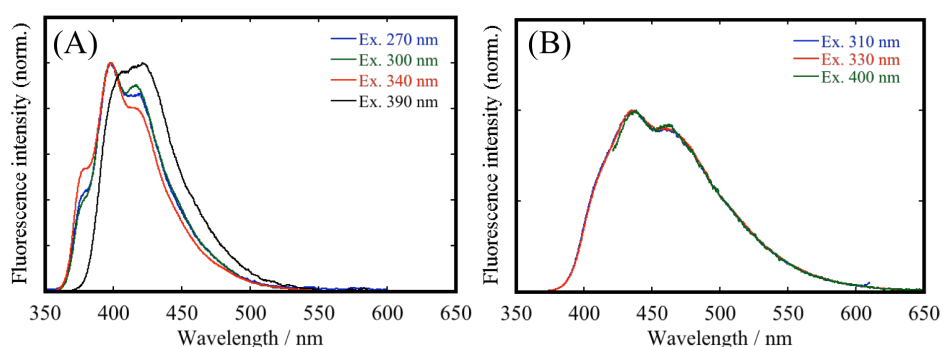


Figure 7. Fluorescence spectra of *trans*-**G3** in deaerated THF solution (A) and *trans*-**wG3** in deaerated KOH aqueous solution (B).

*trans*-**G3** は、THF 中で蛍光スペクトルに励起波長依存性が観測された事から、コア部位で回転異性体が基底状態で 2 種以上の存在している事が考えられる (Figure 7A)。さらに、吸収スペクトルの長波長端 (390 nm) で光励起して観測された *trans*-**G3** の蛍光は、主に、*s-cis, s-cis* 体由来の蛍光であると時間分解蛍光スペクトルと蛍光寿命測定から推定された。また、コアに相当する **DNE** のメトキシ置換のと *trans*-**G3** の蛍光スペクトルを比較した結果、スペクトル形状に大きな変化は確認できなかった。従って、巨大置換基である dendロンを置換しても有機溶媒中では、回転異性体の平衡にあまり影響を及ぼさない事が明らかになった。

$2.0 \times 10^{-3}$  M KOH 水溶液中での *trans*-**wG3** の蛍光スペクトルは、有機溶媒中と比べ水溶液中で長波長シフトし、ブロード化した(Figure 7B)。また、励起波長依存性は観測されなかった。さらに、動的光散乱の実験及び時間分解蛍光スペクトルの測定を行った。これらの結果から、*trans*-**wG3** は水溶液中で会合体を形成しており、単量体の蛍光の他に、長波長側に会合体由来の蛍光が観測されている事が示された。

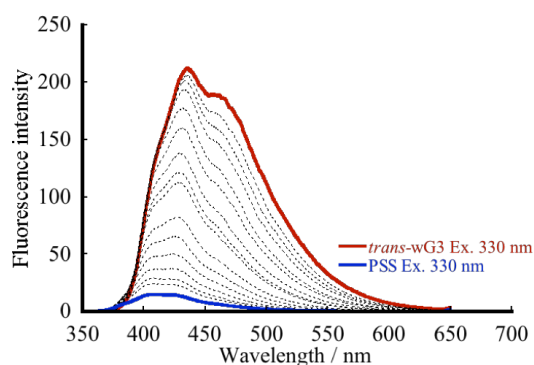


Figure 8. Changes in fluorescence spectra of *trans*-**wG3** in aqueous KOH aqueous solution on irradiation at 330 nm. Spectra of the *trans*-isomer before irradiation (red line) and after irradiation till the photostationary state (PSS, blue line) are shown.

*trans-wG3* に 330 nm 光照射を行うと、350 nm 付近のコア部位の吸収強度の減少が観測され、*trans-cis* 光異性化反応が進行している事が示唆された。また、光照射に伴い *trans-wG3* の蛍光スペクトルの蛍光強度の減少と短波長シフトが観測された (Figure 8)。以上の結果から、*wG3* は *trans-cis* 光異性化反応により周辺に *cis* 体が生成される事で長波長部の *trans* 体同士の会合体由来の蛍光が減少し、短波長部の単分子由来の蛍光が顕著になったと考えられる。

さらに、*wG3* の光定常状態における異性体混合物の蛍光スペクトルには、励起波長依存性が観測されなかった。この *wG3* の蛍光スペクトルは、THF 中の *trans-G3* の *s-cis*, *s-cis* 体の蛍光スペクトルと類似しており、さらに、光照射後の主な蛍光寿命成分が 1.9 ns で、脂溶性 dendrimer の *s-cis*, *s-cis* 体の蛍光寿命と類似していた。以上の結果は、光照射後の蛍光種は、主に *trans-wG3* モノマー由来の蛍光であり、*s-cis*, *s-cis* 体のみが存在している事を示している。すなわち、水溶性 dendrimer の環境下において、回転異性体の分子構造制御が可能である事を見いだした。

#### Chapter 4 ヒドロキシスチルベン誘導体の光反応に対するヒドロキシ基の効果

C=C 二重結合系分子の新たな光機能創出を目指し研究を行い水素結合を導入した C=C 二重結合系分子の光化学的挙動についても検討した。本章では、溶媒の水分子との水素結合数が及ぼす光反応への影響について検討するため、スチルベンのメタ位にヒドロキシ基を 1 箇所置換した *trans-1StOH*、3 箇所置換した *trans-3StOH*、4 箇所置換した *trans-4StOH* を合成し、水-アセトニトリル混合溶媒中やアセトニトリル中での光化学的挙動を研究した(Figure 9)。

水-アセトニトリル混合溶媒中の吸収スペクトルの形状は、アセトニトリル中のスペクトル形状と類似していたため、水-アセトニトリル混合溶媒中では各種ヒドロキシスチルベン誘導体は、基底状態では非解離体で存在している事が示唆される。一方、蛍光スペクトルでは蛍光極大波長が約 415 nm の非解離体と、長波長側の末端が 700 nm である解離体と考えられる蛍光が観測された(Figure 10)。従って、水-アセトニトリル混合溶媒中では励起状態プロトン解離反応が進行していると考えられる。

*trans-4StOH* に水-アセトニトリル混合溶媒中で 310 nm 光を照射した結果、*cis* 体の生成と共にオレフィン部位に水が付加した化合物 1 の生成が確認された (Figure 9)。また、同様な実験を *1StOH* 及び *3StOH* で行うと水の付加体が確認された。オレフィン部位への水付加の量子収率は、*1StOH* で 0.073、*3StOH* で 0.21、*4StOH* で 0.21 であった。従って、水酸基の数が增加する事で水の付加反応が効率的に進行した。これらの結果から、ヒドロキシ基の数が増える事で溶媒中の水との水素結合数が増加し、効率的に水の付加反応が進行したと考えた。

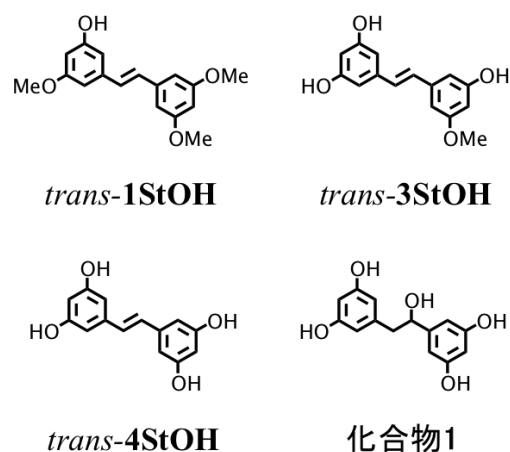


Figure 9. Structure of hydroxystilbene derivatives and compound 1.

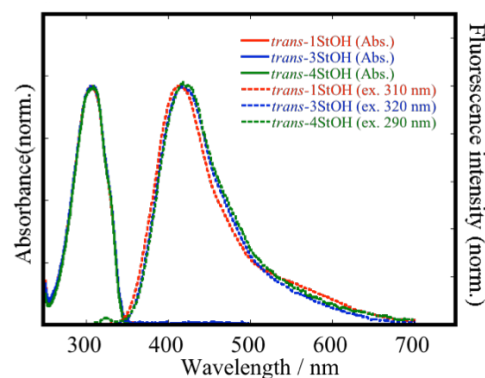


Figure 10. Absorption and fluorescence spectra of hydroxystilbene derivatives in deaerated aqueous-acetonitrile solution.